



Int. Cl.: D06 1, 3

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY

GERMAN PATENT OFFICE

German Cl.: 8i, 1

(10)  
(11) Offenlegungsschrift 2 321 693  
(21) Serial No.: P 23 21 693.5  
(22) Filing date: 28th April 1973  
(43) Laid open on: 14th November 1974

Exhibition priority:

(30) Convention priority:  
(32) Date:  
(33) Country:  
(31) Serial No.:

Title: Table containing optical brighteners suitable for use  
with laundry detergents

(61) Addition to: 2 263 940  
(62) Divided out of:  
(71) Applicant: Henkel & Cie, Düsseldorf

Agent under §16:

Inventors:

Boeck, Alexander, Dipl.-Chem. Dr., 4000 Düsseldorf  
Wüst, Willi, Dipl.-Chem. Dr., 4019 Monheim

TC 1700 MAIL ROOM

FEB 11 2003

RECEIVED

Henkel & Cie GmbH  
Düsseldorf, 26th April 1973

Patent Application  
D 4708

**Tablet Containing Optical Brighteners Suitable for Use with Laundry  
Detergents**

Application for patent of addition to patent application P 22 63 940.3 (D 4614)

5 Parent application P 22 63 940.3 relates to a tablet suitable for use with laundry detergents which is characterized by a content of 1 to 40% by weight of at least one optical brightener, 59.5 to 95% by weight of native potato starch, 0.2 to 1.5% by weight of a magnesium and/or calcium soap of saturated C<sub>16-20</sub> fatty acids and 0.3 to 3.0% by weight of at least one fine-particle inorganic or mineral release agent.

10 These tablets have a number of advantageous properties, including in particular a short disintegration time in cold water which is particularly important for the use of the detergents in automatic washing machines because only limited quantities of water and flush-in times are available for the dissolving process in the dispensing compartments. However, it has been found that the strength properties of the tablet under relatively severe mechanical stress may be inadequate, particularly if the potato starch used has only low binding power or a comparatively low water content, for  
15 example of 14% and less. In that case, the tablets can undergo serious erosion with a significant accumulation of powder or can even fracture during transportation of the freshly made tablets or in dosing and

packaging machines. The present invention overcomes this disadvantage without adversely affecting the other properties of the tablet.

The present invention relates to a tablet containing optical brighteners suitable for use with laundry detergents according to patent ...  
5 ... (patent application P 22 63 940.3), characterized by an additional content of 1 to 25% by weight of microcrystalline or fibrous cellulose.

Natural and chemically partly depolymerized celluloses with a mean fiber length of 0.001 to 0.5 mm are suitable. Microcrystalline and short-fiber celluloses with a mean fiber length of 0.001 to 0.1 mm are preferably  
10 used in granulated form. The mean particle size of such granules is, for example, 0.005 to 0.3 mm and more particularly 0.02 to 0.2 mm. Long-fiber celluloses, i.e. those with a mean fiber length of 0.1 to 0.5 mm, may be added to the tablet mix without granulation beforehand.

The fiber length of the cellulose is generally not uniform, i.e. the  
15 mixtures may also contain fibers shorter than 0.001 mm and fibers longer than 0.5 mm. However, the fibers under 0.001 mm in length and the fibers under 0.5 mm in length should not make up more than 50% by weight of the total quantity of cellulose. Larger percentages of short fibers reduce binding strength while larger percentages of longer fibers increase the  
20 disintegration time of the tablets.

The minimum quantity of cellulose required for good abrasion or fracture resistance is dependent not only on the binding strength of the potato starch to be used in accordance with the parent patent, but also to a certain extent on its fiber length. If long-fiber types with a mean length of  
25 0.15 to 0.5 mm are used, the necessary quantity amounts to 1 to 5% by weight of the tablet mix. Those with a mean fiber length of 0.05 to 0.15 mm generally have to be used in quantities of 5 to 15% by weight. Very short-fiber types and microcrystalline or partly depolymerized starches with mean fiber lengths of 0.001 to 0.05 mm are preferably used in quantities of 5 to  
30 25% by weight. Mixtures of short-fiber or microcrystalline and long-fiber

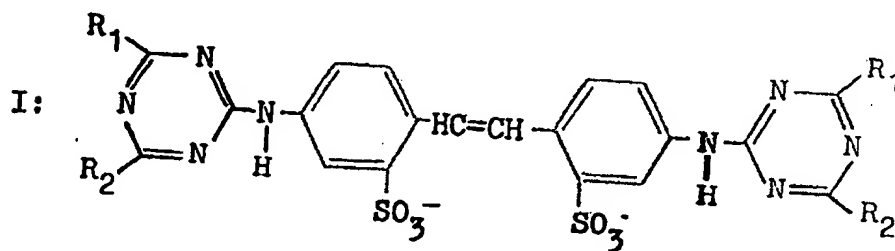
celluloses may also be used, the quantities to be used being determined by the law of mixtures.

Of the various celluloses mentioned above, those with a mean fiber length of 0.1 to 0.5 mm are preferably used, the quantities to be used amounting to between 1 and 5%, based on the total quantity of ingredients.

Besides the fibrous cellulose, the tablets contain the ingredients mentioned in the parent application, namely optical brighteners, potato starch, magnesium or calcium soaps of relatively high molecular weight, saturated fatty acids and mineral, finely powdered release agents and optionally surface-active wetting agents. The dimensions of the tablets are the same as in the parent application, i.e. the tablet diameter is 10 to 30 mm and the thickness 2 to 20 mm. Tablets with a larger diameter should also be sufficiently thick on strength grounds.

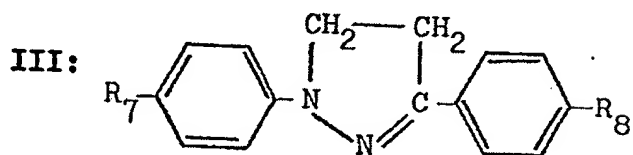
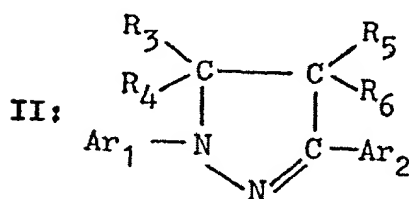
The optical brighteners present in the tablets may consist of derivatives of aminostilbenesulfonic acid or diaminostilbenesulfonic acid, diaryl pyrazolines, carbostyryl, 1,2-di-(2-benzoxazolyl)- or 1,2-di-(benzimidazolyl)-ethylene, benzoxazolyl thiophene and coumarin. Mixtures of optical brighteners are also suitable, particularly where different textiles are to be washed in the same wash bath or textiles of blended fabrics are to be washed. Such blends may consist for example of combinations of cotton brighteners of the aminostilbenesulfonic acid type with polyamide brighteners of the diaryl pyrazoline type or carboxystyryl type and/or polyester brighteners.

Examples of brighteners from the class of diaminostilbenedisulfonic acid derivatives are compounds corresponding to formula I:



where  $R_1$  and  $R_2$  are alkoxyl groups, the amino group or residues of aliphatic, aromatic or heterocyclic, primary or secondary amines and residues of aminosulfonic acids, aliphatic residues present in the above groups preferably containing 1 to 4 and more particularly 2 to 4 carbon atoms whereas the heterocyclic ring systems are generally 5- or 6-membered rings. Preferred aromatic amines are the residues of aniline, anthranilic acid or anilinesulfonic acid. Brighteners derived from diaminostilbenedisulfonic acid are mostly used as cotton brighteners. The following products derived from formula I are commercially available,  $R_1$  representing the group  $-\text{NHC}_6\text{H}_5$  and  $R_2$  representing the following groups:  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHCH}_3$ ,  $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ,  $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ,  $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ , morpholino,  $-\text{NHC}_6\text{H}_5$ ,  $-\text{NHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{OCH}_3$ . In terms of fiber affinity, some of these brighteners may be regarded as transition types to the polyamide brighteners, i.e. brighteners where  $R_2 = -\text{NHC}_6\text{H}_5$ . Cotton brighteners of the diaminostilbenedisulfonic acid type also include the compound 4,4'-bis-(4-phenyl-1,2,3-triazol-2-yl)-2,2'-stilbenedisulfonic acid.

Polyamide brighteners include diarylpyrazolines corresponding to formulae II and III:

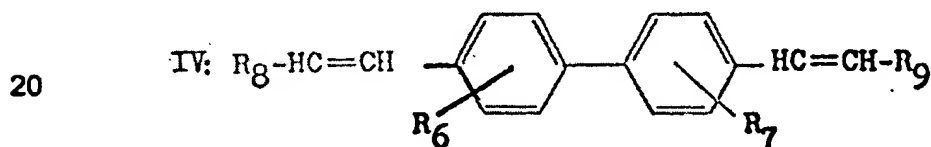


In formula II,  $R_3$  and  $R_5$  represent hydrogen atoms, optionally carboxyl-, carbonamide- or ester-substituted alkyl or aryl groups,  $R_4$  and  $R_6$  represent hydrogen or short-chain alkyl groups,  $\text{Ar}_1$  and  $\text{Ar}_2$  represent aryl groups,

such as phenyl, diphenyl or naphthyl which may be further substituted, for example by hydroxy, alkoxy, hydroxyalkyl, amino, alkylamino, acylamino, carboxyl, carboxylic acid ester, sulfonic acid, sulfonamide and sulfone groups or halogen atoms. Commercially available brighteners of this type are derived from formula III where  $R_7$  may represent the groups Cl,  $-SO_2NH_2$ ,  $-SO_2CH=CH_2$  and  $-COOCH_2CH_2OCH_3$  while  $R_8$  is mostly a chlorine atom. 9-Cyanoanthracene is another polyamide brightener.

Other polyamide brighteners are aliphatic or aromatic substituted aminocoumarins, for example 4-methyl-7-dimethylaminocoumarin or 4-methyl-7-diethylaminocoumarin. The polyamide brighteners also include the compounds 1-(2-benzimidazolyl)-2-(1-hydroxyethyl-2-benzimidazolyl)-ethylene and 1-ethyl-3-phenyl-7-diethylaminocarbostyryl. Suitable brighteners for polyester and polyamide fibers are the compounds 2,5-di-(2-benzoxazolyl)-thiophene, 2-(2-benzoxazolyl)-naphtho[2,3-b]-thiophene and 1,2-di-(5-methyl-2-benzoxazolyl)-ethylene.

Other brighteners which may be present are those of the diphenyl distyryl type corresponding to formula IV:



in which each of the substituents  $R_6$  and  $R_7$  may be a hydrogen atom or a sulfonic acid group. Like the substituents  $R_6$  and  $R_7$ , the substituents  $R_8$  and  $R_9$  may also be the same as or different from one another.  $R_8$  and  $R_9$  are phenyl groups or substituted phenyl groups, suitable substituents being the following atoms or groups of atoms: alkyl, hydroxyalkyl or alkoxy groups containing 1 to 5 carbon atoms, also chlorine, nitrile, carboxyl, sulfonic acid, chlorosulfonyl or sulfonamide groups, one or both of the amide hydrogen atoms being replaceable by  $C_{1-5}$  alkyl groups or  $C_{2-4}$  hydroxyalkyl groups

and the amide nitrogen optionally being part of a heterocyclic ring. Preferred substituents  $R_8$  and  $R_9$  are chlorophenyl, nitrilophenyl, alkylphenyl, hydroxyalkylphenyl, alkoxyphenyl, carboxyphenyl and sulfophenyl groups, all these phenyl groups optionally containing a sulfonic acid group as a second substituent. Like the sulfonic acid group, the substituents -Cl, -CN and -COOH may also be present twice on a phenyl group. Other preferred substituents  $R_8$  and  $R_9$  are sulfamidophenyl ( $-C_6H_4-SO_2-NH_2$ ) and morpholinosulfophenyl ( $-C_6H_4-SO_2-NC_4H_4O$ ) groups.

Where the brighteners according to the invention are sulfonic acids or carboxylic acids, they are preferably used in the form of their water-soluble salts of the alkali metals, ammonium or amines or alkylolamines containing 1 to 6 carbon atoms in the molecule.

In order to improve plasticizability, the tablets contain magnesium or calcium soaps of palmitic, stearic or arachic acid or mixtures thereof. In a preferred embodiment, magnesium stearate is used in quantities of 0.2 to 1.0% by weight. In addition, the tablets contain release agents to promote their separation from the tableting tools. Suitable release agents are, for example, fine-particle or colloidal silica, more particularly the preparation known commercially as "Aerosil", also aluminium and magnesium oxide, phosphates, carbonates and silicates of calcium and magnesium and aluminosilicates and mixtures thereof. Fine-particle silicon dioxide (Aerosil) is preferably used in quantities of 0.2 to 2% by weight.

In order to improve their dissolving behavior, the tablets may contain up to 4% by weight and preferably 0.1 to 2% by weight of a wetting agent, for example sodium lauryl sulfate, sodium dioctyl sulfosuccinate, sodium alkyl sulfonate containing 10 to 15 carbon atoms, sodium alkyl naphthalene sulfonates and other surfactants of the type listed in the following as constituents of the detergent. Dyes and pigments may be present to give the tablets a conspicuous color or speckle effect. The tablets may also contain strong-tasting, physiologically safe bitter principles to prevent

confusion with medicinal tablets.

Mixing of the above-mentioned constituents and tableting are carried out in the usual way without any need for granulation beforehand. The tableting pressure may be in the range from 100 to 1,000 kg/cm<sup>2</sup>. A  
5 tablet diameter of 10 to 30 mm and a thickness of 2 to 20 mm have proved to be useful because tablets of this size are easy to handle, disintegrate sufficiently quickly in cold water and are large enough to accommodate the quantity of brightener required for washing a 2 to 6 kg load of washing (normal load for a household washing machine). This quantity is gauged  
10 so that 0.01 to 1 and preferably 0.05 to 0.5 g of optical brighteners are used to 100 g of detergent which generally requires 1 to 3 tablets.

The tablets are generally sealed in a metal foil or plastic film and placed in the detergent-filled pack or arranged on the outside of the pack. In the latter case, the pack preferably has depressions stamped into it to  
15 accommodate the tablets.

The tablets with the composition according to the invention have a number of production-related advantages. More particularly, difficulties which can stem from quality variations in the native potato starch used are largely avoided. They show no tendency to stick to the tableting tools and  
20 are distinguished by good abrasion and fracture resistance which makes them particularly suitable for further processing in automatic dosing and packaging machines. Despite these improved strength properties, the disintegration times in cold water are not significantly longer than those of cellulose-free tablets.

25

### Examples

1. To produce the tablets, the following constituents were dry-mixed for 5 minutes in a mixing drum:  
30 11.6% by weight of a brightener corresponding to formula in which R<sup>1</sup> is



- an anilino group and  $R_2$  is a morpholino group,  
80.85% by weight of native potato starch (water content 8%),  
5.0% by weight of cellulose (mean fiber length 0.4 mm),  
0.45% by weight of magnesium stearate,  
5 0.6% by weight of colloidal silica (Aerosil),  
1.5% by weight of Na lauryl sulfate.

The mixture was tabletted under a pressure of ca. 500 kg/cm<sup>2</sup> to form circular tablets with a diameter of 20 mm, a thickness of 4.3 mm and a weight of 1.55 g. The tablets have very good fracture and abrasion  
10 resistance.

In order to test the disintegration rate, two tablets were thrown into 200 ml of water (temperature 18°C, hardness 18° dH) accommodated in a 400 ml capacity glass beaker. After standing for 10 seconds, the solution was mixed with a magnetic stirrer. The length of the Teflon-coated stirring  
15 rod was 30 mm, its thickness 7 mm and the rotational speed 500 r.p.m. The tablets had disintegrated completely and the ingredients dissolved or dispersed after a total of 20 seconds, i.e. 10 seconds after the stirrer had been switched on.

The powder formed by abrasion/erosion in an automatic dosing  
20 machine was reduced from 6.8 to 0.6% by weight by comparison with a reference product which had been produced without addition of cellulose and which contained 80.85% potato starch.

2. The following constituents were dry-mixed in a drum mixer:  
10.0% by weight of the brightener used in Example 1,  
3.0% by weight of a brightener of formula III where  $R_7$  is the group  $-SO_2NH_2$  and  $R_8$  is Cl,  
69.5% by weight of potato starch (water content 14%),  
15.0% by weight granulated cellulose (mean fiber length 0.1 mm, particle size of the granules 0.09 to 0.25 mm).

D 4708

10

0.4% by weight of magnesium stearate,

0.6% by weight of Aerosil,

1.5% by weight of Na lauryl sulfate.

5      Tableting was carried out as described in Example 1. The tablets had a diameter of 20 mm, a thickness of 4.2 mm and a weight of 1.54 g. Their fracture resistance was 1.9 kp and they underwent 0.55% erosion in the automatic dosing machine. Their disintegration time in water measured as described in Example 1 was 22 seconds.

## CLAIMS

1. A tablet suitable for use with laundry detergents containing 1 to 40% by weight of at least one optical brightener, 59.5 to 95% by weight of native potato starch, 0.2 to 1.5% by weight of a magnesium and/or calcium soap  
5 of saturated C<sub>16-20</sub> fatty acids and 0.3 to 3.0% by weight of at least one fine-particle inorganic or mineral release agent according to patent ... (patent application P 22 63 940.3), characterized by an additional content of 1 to 25% by weight of microcrystalline to fibrous cellulose.
2. A tablet as claimed in claim 1, characterized in that the cellulose has  
10 a mean fiber length of 0.001 to 0.5 mm.
3. A tablet as claimed in claims 1 and 2, characterized in that the cellulose has a mean fiber length of 0.15 to 5 mm and is present in quantities of 1 to 5% by weight.
4. A tablet as claimed in claims 1 and 2, characterized in that the  
15 cellulose which may optionally be depolymerized and has a mean fiber length of up to 0.15 mm is present in quantities of 5 to 25% by weight.
5. A tablet as claimed in claims 1 to 4, characterized in that cellulose mixtures with different fiber lengths are present.

⑤

Int. Cl.:

D 06 I, 3/12

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

⑤2

Deutsche Kl.: 8 i, 1

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

# Offenlegungsschrift 2 321 693

Aktenzeichen: P 23 21 693.5

Anmeldetag: 28. April 1973

Offenlegungstag: 14. November 1974

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: —

⑰

Land: —

⑱

Aktenzeichen: —

⑤4

Bezeichnung: Zur Verwendung mit Textilwaschmitteln geeignete, optische Aufheller enthaltende Tablette

⑥1

Zusatz zu: 2 263 940

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: Henkel & Cie GmbH, 4000 Düsseldorf

Vertreter gem. § 16 PatG: —

⑦2

Als Erfinder benannt: Boeck, Alexander, Dipl.-Chem. Dr., 4000 Düsseldorf;  
Wüst, Willi, Dipl.-Chem. Dr., 4019 Monheim

2 321 693

L1 ANSWER 1 OF 1 CA COPYRIGHT 2002 ACS  
 AN 82:88062 CA  
 TI Fluorescent whitener-containing tablets for detergents  
 IN Boeck, Alexander; Wuest, Willi  
 PA Henkel und Cie. G.m.b.H.  
 SO Ger. Offen., 12 pp. Addn. to Ger. Offen. 2,263,940.  
 CODEN: GWXXBX  
 DT Patent  
 LA German  
 IC D06L  
 CC 46-5 (Surface Active Agents and Detergents)  
 FAN.CNT 2

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	DE 2321693	A1	19741114	DE 1973-2321693	19730428 <--
	DE 2321693	C2	19820701		
	NL 7316457	A	19740702	NL 1973-16457	19731130
	BE 808957	A1	19740621	BE 1973-139143	19731221
	FR 2227321	A2	19741122	FR 1973-46075	19731221
	FR 2227321	B2	19780324		
	IT 1000602	A	19760410	IT 1973-70828	19731221
	ES 421861	A1	19760801	ES 1973-421861	19731228
	AT 7310890	A	19770215	AT 1973-10890	19731228
	AT 339247	B	19771010		
	CH 585260	A	19770228	CH 1973-18258	19731228
PRAI	DE 1972-2263940		19721229		
	DE 1973-2321693		19730428		
AB	The tablets, useful with laundry detergents, contained a starch [9005-25-8] binder and cellulose [9004-34-6] fibers, disintegrated rapidly during laundering in cold water, and had better resistance to abrasion and breakage, compared with tablets contg. no fibers. Thus, tablets were prepd. from a mixt. of a fluorescent whitener (stilbenedisulfonate deriv.) 11.6, potato starch (8-14% water) 80.85, cellulose fibers (0.4 mm) 5.0, Mg stearate 0.45, Aerosil 0.6, and Na lauryl sulfate 1.5%. ST fluorescent whitener tablet detergent; cellulose fluorescent whitener tablet; starch tablet cellulose reinforcement IT Detergents (fluorescent brightener-contg. tablets for) IT Fluorescent brighteners (tablets contg. starch binder and, reinforcement of) IT 9005-25-8, uses and miscellaneous RL: USES (Uses) (binders, for tablets contg. fluorescent brighteners, reinforcement of) IT 9004-34-6, uses and miscellaneous RL: USES (Uses) (fibers, reinforcement by, of starch tablets contg. fluorescent brighteners)				

=>

HENKEL & CIE GMBH

Patentabteilung  
Dr. Wa./Cl

Düsseldorf, den 26. April 1973  
Henkelstr. 67

2321693

P a t e n t a n m e l d u n g  
D 4708

"Zur Verwendung mit Textilwaschmitteln geeignete,  
optische Aufheller enthaltende Tablette"

Zusatzanmeldung zur Patentanmeldung P 22 63 940.3 (D 4614)

---

Gegenstand der Hauptanmeldung P 22 63 940.3 ist eine zur Verwendung mit Textilwaschmitteln geeignete Tablette, gekennzeichnet durch einen Gehalt an 1 bis 40 Gew.-% mindestens eines optischen Aufhellers, 59,5 bis 95 Gew.-% native Kartoffelstärke, 0,2 bis 1,5 Gew.-% einer Magnesium- und/oder Calciumseife von gesättigten, 16 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisenden Fettsäuren und 0,3 bis 3,0 Gew.-% mindestens eines feinteiligen anorganischen bzw. mineralischen Trennmittels.

Diese Tabletten weisen eine Reihe von vorteilhaften Eigenschaften, insbesondere eine geringe Zerfallszeit in kaltem Wasser auf, was für einen Einsatz der Mittel in Waschautomaten von besonderer Bedeutung ist, da für den Lösevorgang in den Einspülvorrichtungen nur begrenzte Wassermengen und Einspülzeiten zur Verfügung stehen. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die Festigkeitseigenschaften der Tablette bei stärkerer mechanischer Beanspruchung unter Umständen nicht ausreichen, insbesondere wenn die verwendete Kartoffelstärke ein geringes Bindevermögen bzw. einen vergleichsweise niedrigen Wassergehalt, z.B. von 14 % und weniger, aufweist. Es kann dann während des Transportes der frisch verpreßten Tabletten bzw. in den Dosier- und Verpackungsvorrichtungen zu verstärktem Abrieb mit erhöhtem Pulveranfall oder auch zum Bruch der Tabletten kommen. Durch die vorliegende Erfindung wird dieser Nachteil verhindert, ohne daß sich die übrigen Eigenschaften der Tablette ungünstig verändern.

Gegenstand der Erfindung ist eine zur Verwendung mit Textilwaschmitteln geeignete, optische Aufheller enthaltende Tablette nach Patent ..... (Patentanmeldung P 22 63 940.3), gekennzeichnet durch einen zusätzlichen Gehalt von 1 bis 25 Gewichtsprozent an mikrokristalliner bis faserförmiger Cellulose.

Geeignet sind natürliche und chemisch teilweise depolymerisierte Cellulosearten, deren durchschnittliche Faserlänge 0,001 bis 0,5 mm beträgt. Mikrokristalline und kurzfaserige Cellulosearten mit einer mittleren Faserlänge von 0,001 bis 0,1 mm kommen vorzugsweise in granulierter Form zum Einsatz. Die mittlere Korngröße derartiger Granulate beträgt beispielsweise 0,005 bis 0,3 mm, insbesondere 0,02 bis 0,2 mm. Langfaserige Sorten, d.h. solche mit einer mittleren Faserlänge von 0,1 bis 0,5 mm, können ohne vorherige Granulierung der Tablettenmasse zugemischt werden.

Die Faserlänge der Cellulose ist in der Regel nicht einheitlich, d.h. in den Gemischen können auch Anteile mit geringerer Faserlänge als 0,001 mm bzw. einer solchen von mehr als 0,5 mm enthalten sein. Es sollen jedoch die Anteile mit weniger als 0,001 mm Faserlänge sowie die Anteile mit weniger als 0,5 mm Faserlänge 50 Gewichtsprozent der Gesamtmenge an Cellulose nicht überschreiten. Größere Anteile an kurzfaserigem Material vermindern das Bindevermögen, größere Anteile an längeren Fasern erhöhen die Zerfallszeit der Tabletten.

Die für eine gute Abrieb- bzw. Bruchfestigkeit erforderliche Mindestmenge an Cellulose ist - außer von dem Bindevermögen der gemäß Hauptpatent zu verwendenden Kartoffelstärke - in einem gewissen Umfang von deren Faserlänge abhängig. Verwendet man langfaserige Sorten mit einer durchschnittlichen Länge von 0,15 bis 0,5 mm, so beträgt die erforderliche Menge 1 bis 5 Gewichtsprozent der Tablettenmasse. Von solchen mit

einer mittleren Faserlänge von 0,05 bis 0,15 mm werden im allgemeinen 5 bis 15 Gewichtsprozent benötigt. Sehr kurz-faserige Arten sowie mikrokristalline bzw. teilweise depolymerisierte Stärken mit durchschnittlichen Faserlängen von 0,001 bis 0,05 mm kommen vorzugsweise in Mengen von 5 bis 25 Gewichtsprozent zum Einsatz. Auch Gemische aus kurzfasrigen bzw. mikrokristallinen und langfasrigen Cellulosearten können verwendet werden, wobei die anzuwendenden Mengen sich aus der Mischungsregel ergeben.

Aus der Reihe der vorgenannten Cellulosearten werden solche mit einer durchschnittlichen Faserlänge von 0,1 bis 0,5 mm bevorzugt verwendet, wobei die anzuwendenden Mengen 1 bis 5 % bezogen auf die Gesamtmenge der Inhaltsstoffe betragen.

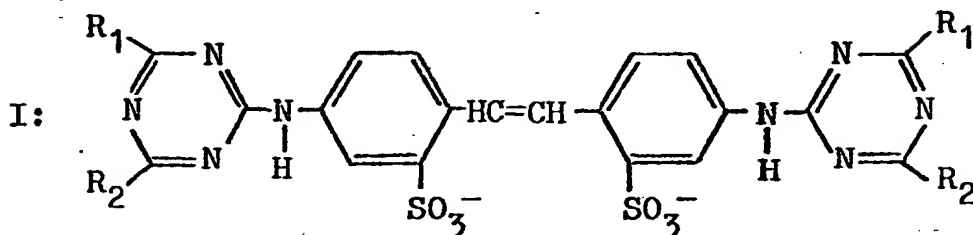
Die Tabletten enthalten außer der faserförmigen Cellulose die in der Hauptanmeldung genannten Inhaltsstoffe, nämlich optische Aufheller, Kartoffelstärke, Magnesium- oder Calciumseifen von höhermolekularen, gesättigten Fettsäuren und mineralische, feinpulvrige Trennmittel sowie gegebenenfalls oberflächenaktive Netzmittel. Die Abmessungen der Tabletten sind die gleichen wie die gemäß Hauptanmeldung, d.h. der Durchmesser beträgt 10 bis 30 mm und die Dicke 2 bis 20 mm, wobei Tabletten mit einem größeren Durchmesser aus Festigkeitsgründen auch eine ausreichend große Dicke aufweisen sollen.

Die in den Tabletten enthaltenen optischen Aufheller können aus Derivaten der Aminostilbensulfonsäure bzw. der Diaminostilbensulfonsäure, der Diarylpyrazoline, des Carbostryls, des 1,2-Di-(2-benzoxazolyl)- oder 1,2-Di-(benzimidazolyl)-äthylens, des Benzoxazolyl-thiophens und des Cumarins bestehen.

Auch Gemische von optischen Aufhellern sind geeignet, insbesondere wenn unterschiedliche Textilien in einem Waschbad bzw. Textilien aus Mischgeweben gewaschen werden sollen. Derartige Gemische können beispielsweise aus Kombinationen von Baumwollaufhellern des Aminostilbendisulfonsäure-Typs mit Polyamidaufhellern vom Diarylpyrazolin-Typ oder Carbostryl-Typs und/oder Polyester-Aufhellern bestehen.

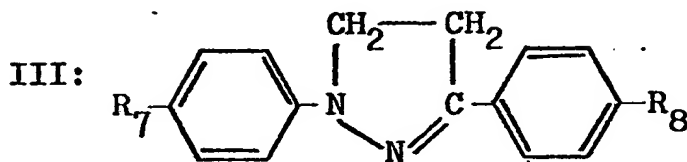
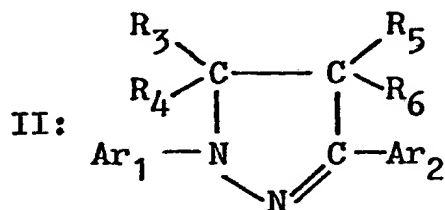


Beispiele für Aufheller aus der Klasse der Diaminostilbendisulfonsäurederivate sind Verbindungen gemäß Formel I:



In der Formel können  $R_1$  und  $R_2$  Alkoxygruppen, die Aminogruppe oder Reste aliphatischer, aromatischer oder heterocyclischer, primärer oder sekundärer Amine sowie Reste von Aminosulfonsäuren bedeuten, wobei in den obigen Gruppen vorhandene aliphatische Reste bevorzugt 1 - 4 und insbesondere 2 - 4 C-Atome enthalten, während es sich bei den heterocyclischen Ringsystemen meist um 5- oder 6-gliedrige Ringe handelt. Als aromatische Amine kommen bevorzugt die Reste des Anilins, der Anthranilsäure oder der Anilinsulfonsäure infrage. Von der Diaminostilbendisulfonsäure abgeleitete Aufheller werden meist als Baumwollaufheller eingesetzt. Es sind die folgenden, von der Formel I abgeleiteten Produkte im Handel, wobei  $R_1$  den Rest  $-\text{NHC}_6\text{H}_5$  darstellt und  $R_2$  folgende Reste bedeuten kann:  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHCH}_3$ ,  $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ,  $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ,  $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ , Morpholino-,  $-\text{NHC}_6\text{H}_5$ ,  $-\text{NHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{OCH}_3$ . Einige dieser Aufheller sind hinsichtlich der Faseraffinität als Übergangstypen zu den Polyamidaufhellern anzusehen, z.B. der Aufheller mit  $R_2 = -\text{NHC}_6\text{H}_5$ . Zu den Baumwollaufhellern vom Diaminostilbendisulfonsäuretyp gehört weiterhin die Verbindung 4,4'-Bis-(4-phenyl-1,2,3-triazol-2-yl)-2,2'-stilbendisulfonsäure.

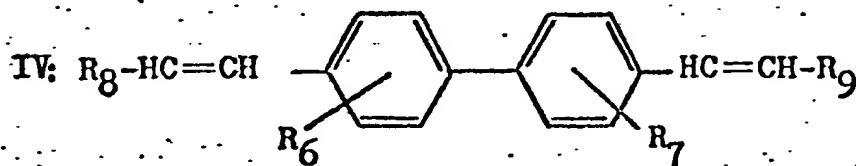
Zu den Polyamidaufhellern gehören Diarylpyrazoline der Formeln II und III:



In der Formel II bedeuten R<sub>3</sub> und R<sub>5</sub> Wasserstoffatome, ggf. durch Carboxyl-, Carbonamid- oder Estergruppen substituierte Alkyl- oder Arylreste, R<sub>4</sub> und R<sub>6</sub> Wasserstoff oder kurzkettige Alkylreste, Ar<sub>1</sub> sowie Ar<sub>2</sub> Arylreste, wie Phenyl, Diphenyl oder Naphthyl, die weitere Substituenten tragen können, wie Hydroxy-, Alkoxy-, Hydroxyalkyl-, Amino-, Alkylamino-, Acylamino-, Carboxyl-, Carbonsäureester-, Sulfonsäure-, Sulfonamid- und Sulfongruppen oder Halogenatome. Im Handel befindliche Aufheller dieses Typs leiten sich von der Formel III ab, wobei der Rest R<sub>7</sub> die Gruppen Cl, -SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, -SO<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> und -COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> darstellen kann, während der Rest R<sub>8</sub> meist ein Chloratom bedeutet. Auch das 9-Cyanoanthracen ist zu den Polyamidaufhellern zu zählen.

Zu den Polyamidaufhellern gehören weiterhin aliphatische oder aromatische substituierte Aminocumarine, z.B. das 4-Methyl-7-dimethylamino- oder das 4-Methyl-7-diäthylaminocumarin. Weiterhin sind als Polyamidaufheller die Verbindungen 1-(2-Benzimidazolyl)-2-(1-hydroxyäthyl-2-benzimidazolyl)-äthylen und 1-Äthyl-3-phenyl-7-diäthylamino-carbostyryl brauchbar. Als Aufheller für Polyester- und Polyamidfasern sind die Verbindungen 2,5-Di-(2-benzoxazolyl)-thiophen, 2-(2-Benzoxazolyl)-naphtho[2,3-b]-thiophen und 1,2-Di-(5-methyl-2-benzoxazolyl)-äthylen geeignet.

Weiterhin können Aufheller vom Typ der Diphenyl-distyryle der Formel IV anwesend sein.



wobei jeder der Reste  $R_6$  oder  $R_7$  ein Wasserstoffatom oder einen Sulfonsäurerest darstellen kann. Wie die Reste  $R_6$  und  $R_7$ , so können auch die Reste  $R_8$  und  $R_9$  gleichartig oder voneinander verschieden sein.  $R_8$  und  $R_9$  sind Phenylreste oder substituierte Phenylreste, wobei als Substituenten die folgenden Atome oder Atomgruppen in Frage kommen: Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder Alkoxyreste mit 1 - 5 C-Atomen, weiterhin Chlor, Nitril-, Carboxyl-, Sulfonsäure-, Chlorsulfonyl-, oder Sulfonamid-reste, wobei einer der Amidwasserstoffatome oder beide durch Alkylreste mit 1 - 5 C-Atomen oder Hydroxyalkylreste mit 2 - 4 C-Atomen ersetzt sein können bzw. wobei der Amidstickstoff Teil eines heterocyclischen Ringes sein kann. Bevorzugt kommen als Reste  $R_8$  oder  $R_9$  die Reste Chlorphenyl-, Nitrilophenyl-, Alkylphenyl-, Hydroxyalkylphenyl-, Alkoxyphenyl-, Carboxyphenyl-, und Sulfophenyl- in Frage, wobei alle diese Phenylreste als zweiten Substituenten noch eine Sulfonsäuregruppe enthalten können. Wie die Sulfonsäuregruppe, so können auch die Substituenten -Cl, -CN, und -COOH zweimal an einem Phenylrest vorhanden sein. Weiter gehören zu den bevorzugt in Frage kommenden Substituenten  $R_8$  und  $R_9$  die Reste Sulfamidophenyl- ( $-C_6H_4-SO_2-NH_2$ ) und Morpholinosulfophenyl- ( $-C_6H_4-SO_2-NC_4H_4O$ ).

Soweit die erfindungsgemäß einzusetzenden Aufheller Sulfonsäuren oder Carbonsäuren darstellen, werden sie bevorzugt in Form ihrer wasserlöslichen Salze der Alkalien, des Ammoniums oder der Amine bzw. Alkylolamine mit 1 - 6 C-Atomen im Molekül eingesetzt.

Zwecks Verbesserung der Plastifizierbarkeit enthalten die Tabletten Magnesium- oder Calciumseifen von Palmitin-, Stearin- oder Arachinsäure bzw. deren Gemische. Bevorzugt wird Magnesiumstearat in Mengen von 0,2 bis 1,0 Gew.-% verwendet. Weiterhin sind sogenannte Trennmittel anwesend, die das Ablösen der Tabletten von den Preßwerkzeugen fördern. Geeignet sind z.B. feinteilige bzw. kolloidale Kieselsäure, insbesondere das unter dem Handelsnamen "Aerosil" bekannte Präparat, ferner Aluminium- und Magnesiumoxid, Phosphate, Carbonate und Silikate des Calciums und Magnesiums sowie Alumosilikate bzw. diese enthaltende Mineralien, z.B. Bentonit, sowie deren Gemische. Vorzugsweise wird feinteiliges Siliciumdioxid (Aerosil) in Mengen von 0,2 bis 2 Gew.-% verwendet.

Zur Verbesserung des Lösungsvermögens können die Tabletten bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-% eines Netzmittels enthalten, beispielsweise Natriumlaurylsulfat, Natriumdioctylsulfosuccinat, Natriumalkylsulfonat mit 10 bis 15 C-Atomen, Natriumalkylnaphthalinsulfonate bzw. andere oberflächenaktive Stoffe, wie sie nachstehend als Bestandteile des Waschmittels aufgeführt sind. Weiterhin können Farbstoffe bzw. Pigmente anwesend sein, um den Tabletten eine auffällige Färbung oder Sprenkelung zu verleihen bzw. intensiv schmeckende, physiologisch unbedenkliche Bitterstoffe, um einer Verwechslung mit medikamentösen Tabletten vorzubeugen.

Das Mischen der vorgenannten Bestandteile und Verpressen erfolgt in üblicher Weise, ohne daß ein vorheriges Granulieren erforderlich ist. Der Preßdruck kann 100 bis 1000 kg/cm<sup>2</sup> betragen. Ein Durchmesser der Tabletten von 10 - 30 mm und eine Dicke von 2 bis 20 mm hat sich als zweckmäßig erwiesen, da Tabletten dieser Größe gut zu handhaben sind, mit genügender Geschwindigkeit in kaltem Wasser zerfallen und ausreichend groß sind, um die für das Waschen einer Wäschemenge

von 2 - 6 kg (übliche Füllung einer Haushaltswaschmaschine) notwendige Aufhellermenge aufzunehmen. Diese Menge ist so bemessen, daß auf 100 g Waschmittel 0,01 bis 1, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 g an optischen Aufhellern zur Anwendung kommen, wofür im allgemeinen 1 bis 3 Tabletten erforderlich sind.

Die Konfektionierung der Tabletten kann in der Weise erfolgen, daß sie in eine Metall- oder Kunststoffolie eingesiegelt und in die mit Waschmittel gefüllte Packung eingelegt oder an der Außenseite der Packung angebracht werden. Im letzteren Falle weist die Packung vorzugsweise entsprechend eingeprägte Vertiefungen zur Aufnahme der Tabletten auf.

Die in der erfindungsgemäßen Weise zusammengesetzten Tabletten weisen eine Reihe von fertigungstechnischen Vorteilen auf; insbesondere werden Schwierigkeiten, die sich aus Qualitätsschwankungen der verwendeten nativen Kartoffelstärke ergeben können, weitgehend vermieden. Sie neigen nicht zum Kleben an den Preßwerkzeugen und zeichnen sich durch eine gute Abrieb- und Bruchfestigkeit aus, was sie zur Weiterverarbeitung auf automatischen Dosierungs- und Verpackungsvorrichtungen besonders geeignet macht. Trotz dieser verbesserten Festigkeitseigenschaften sind die Zerfallszeiten in kaltem Wasser gegenüber Tabletten ohne Cellulosezusatz nur wesentlich größer.

B e i s p i e l e

1. Zur Herstellung der Tabletten wurden folgende Bestandteile 5 Minuten in einer Mischtrommel trocken gemischt:

11,6 Gew.-% eines Aufhellers gemäß vorstehender Formel I,  
in der  $R_1$  eine Anilinogruppe und  $R_2$  eine Morpholinogruppe darstellen,

80,85 Gew.-% native Kartoffelstärke (Wassergehalt 8 % )

5,0 Gew.-% Cellulose (mittlere Faserlänge 0,4 mm)

0,45 Gew.-% Magnesiumstearat

0,6 Gew.-% kolloidale Kieselsäure (Aerosil)

1,5 Gew.-% Na-Laurylsulfat

Das Gemisch wurde unter einem Preßdruck von ca. 500 kg/cm<sup>2</sup> zu kreisrunden Tabletten mit einem Durchmesser von 20 mm, einer Dicke von 4,3 mm und einem Gewicht von 1,55 g verpreßt. Die Tabletten wiesen eine sehr gute Bruch- und Abriebfestigkeit auf.

Zur Prüfung der Zerfallgeschwindigkeit wurden zwei Tabletten in 200 ml Wasser von 18°C und 16° dH, abgefüllt in einem 400 ml fassenden Becherglas, eingeworfen. Nach einer Ruhezeit von 10 Sekunden wurde mittels eines Magnetrührers die Lösung durchmischt. Die Länge des mit Teflon umhüllten Rührstabs betrug 30 mm, die Dicke 7 mm und die Umdrehungszahl 500 pro Minute. Die Tabletten waren nach insgesamt 20 Sekunden, d.h. 10 Sekunden nach Ingangsetzen des Rührwerks, vollkommen zerfallen und die Inhaltsstoffe gelöst bzw. dispergiert.

Der durch Abrieb in einer automatischen Dosiervorrichtung anfallende Pulveranteil verminderte sich gegenüber einem Vergleichsprodukt, das ohne Cellulosezusatz hergestellt worden

war und einen Gehalt an Kartoffelstärke von 80,85 % aufwies, von 6,8 auf 0,6 Gewichtsprozent.

2. Im Trommelmischer wurden folgende Bestandteile trocken gemischt:

10,0 Gew.-% des in Beispiel 1 verwendeten Aufhellers

3,0 Gew.-% eines Aufhellers gemäß Formel III, wobei  
 $R_7$  die Gruppe  $-SO_2NH_2$  und  $R_8$   $-Cl$  bedeuten,

69,5 Gew.-% Kartoffelstärke (Wassergehalt 14 %),

15,0 Gew.-% Cellulose granuliert (mittlere Faserlänge 0,1 mm,  
Korngröße der Granulate 0,09 bis 0,25 mm),

0,4 Gew.-% Magnesiumstearat

0,6 Gew.-% Aerosil

1,5 Gew.-% Na-Laurylsulfat

Das Verpressen erfolgte in der in Beispiel 1 angegebenen Weise. Die Tabletten wiesen einen Durchmesser von 20 mm, eine Dicke von 4,2 mm und ein Gewicht von 1,54 g auf. Die Bruchfestigkeit lag bei 1,9 kp, der Abrieb in der automatischen Dosiervorrichtung bei 0,55 %. Die gemäß Beispiel 1 vorgenommene Bestimmung der Zerfallszeit in Wasser ergab einen Wert von 22 sec.

P a t e n t a n s p r ü c h e  
=====

1. Zur Anwendung mit Textilwaschmitteln geeignete Tablette, enthaltend 1 bis 40 Gew.-% mindestens eines optischen Aufhellers, 59,5 bis 95 Gew.-% native Kartoffelstärke, 0,2 bis 1,5 Gew.-% einer Magnesium- und/oder Calciumseife von gesättigten, 16 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisenden Fettsäuren und 0,3 bis 3,0 Gew.-% mindestens eines feinteiligen anorganischen bzw. mineralischen Trennmittels nach Patent ..... (Patentanmeldung P 22 63 940.3), gekennzeichnet durch einen zusätzlichen Gehalt von 1 bis 25 Gew.-% an mikrokristalliner bis faserförmiger Cellulose.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Faserlänge der Cellulose 0,001 bis 0,5 mm beträgt.
3. Mittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Cellulose eine mittlere Faserlänge von 0,15 bis 0,5 mm aufweist und in Mengen von 1 bis 5 Gew.-% anwesend ist.
4. Mittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Cellulose, die ggf. depolymerisiert sein kann und eine mittlere Faserlänge bis zu 0,15 mm aufweist, in Mengen von 5 bis 25 Gew.-% anwesend ist.
5. Mittel nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Cellulosegemische unterschiedlicher Faserlänge anwesend sind.